第 18 卷 第 4 期
1975 年 11 月
昆虫学报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA
Vol. 18, No. 4
November, 1975

辛硫磷防蛀试验

北京毛纺防蛀小组 中国科学院北京动物研究所药剂毒理室

摘要 本文是 1973—1974 年进行的用辛硫磷处理各类纯毛织物的防蛀试验结果。

粗纺呢绒、毛毯、羊绒衫、华达呢、毛线等五大类纯毛织物用 0.02—0.05% 的辛硫磷乳剂处理，经干、皂洗，或储存一定时期后通过蛀虫死亡，蛀后失重，织物破损等标准鉴定，表明辛硫磷有较好的防蛀效果，而且加工工艺简单，成本也低。作为防蛀杀虫剂，具高效低毒，有推广使用的价值。

在毛纺工业中，为了保证产品质量，防止原毛或纯毛织物受虫蛀的危害，须进行防蛀处理。目前用于防蛀的药剂很多，如尤兰、米丁，防蛀效果都很好，但价格昂贵；而 DDT、六六六或狄氏剂则毒性较大，广泛应用受到限制。因此寻找更理想的防蛀剂处理纯毛织物，是生产上急需解决的问题。

1973 年北京地区的毛纺工厂和中国科学院北京动物研究所药剂毒理室等单位，在批林批孔运动的推动下，组织由工人、干部、科技人员参加的“三结合”小组，遵照毛主席关于“**自力更生、艰苦奋斗**”的教导，使科研、使用、生产三结合，在各单位的党委领导下，大搞群众运动，试用国产新的有机磷杀虫剂辛硫磷处理各类纯毛织物进行防蛀试验，并生产了一批有防蛀效果的产品在首都市场上试销。

辛硫磷 (Phoxim, Valexon) 又名肟硫磷、倍氰松，化学名称为苯基氰基甲醛肟 0, 0-二乙基硫代磷酸酯，结构为：

$$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-N=C(CN)-C_6H_5$$

在室温条件下，工业原油为棕黄色油状物，熔点：3—4℃，沸点：102℃/0.01 毫米汞柱。n_d^{20}：1.5415—1.5400，d_4^{20}：1.176，20℃ 时在水中溶解度为 7ppm，易溶于醇、酮、苯等有机溶剂及石油、植物油等。在中性、酸性中稳定，遇碱热或受光易分解，对害虫有强烈的触杀作用，杀虫范围广，适用于防治多种农、林、园艺、蔬菜、贮粮等害虫。用辛硫磷防蛀，国外有过试验性的报道，但未见正式应用。本文介绍 1973—1974 年在纯毛织物的生产工艺条件下，试用辛硫磷进行防蛀处理，并经干洗、皂洗、日晒储存后的防蛀效果，和用薄层层析法测定了处理后的纯毛织物上辛硫磷的含量等问题。

试验材料与方法

（一）试验材料

1）75%、50% 辛硫磷乳油，辛硫磷工业原油，1973—1974 年天津农药厂试制。

2）纯毛织物：羊绒衫（北京麻纺厂）；羊绒毛毯，粗纺呢绒（北京绒毯厂）；精纺毛织物，毛线（北京第二毛纺厂、清河毛纺厂）。

3）供测蛀虫：(1)黑皮蠹 (*Attagenus piceus* Oliv.) 幼虫，(2)花斑皮蠹 (*Trogoderma*

persicum Pic) 幼虫,这二种幼虫是在成品库内捕捉的,在 25—30℃、60% 相对湿度下饲养,测定时按标准选择大小一致的幼虫。(3) 幕衣蛾 (*Tineola bisselliella* Hum.) 幼虫,麻纺公司纺织中心实验室室内饲养。

(二) 试验方法

1) 辛硫磷对黑皮蠹幼虫毒效的小样试验: 采用辛硫磷工业原油,以丙酮稀释配成不同浓度的药液。用 5 毫升浸泡重 1.57 克, 直径为 6 厘米的圆形紫羊绒,待丙酮挥发后,放在室温 25—30℃、相对湿度为 60% 条件下放入黑皮蠹幼虫 10 头(每一浓度二个重复),观察死亡结果。

2) 辛硫磷乳剂处理纯毛织物的加工工艺: 用天津农药厂试制的 75%、50% 辛硫磷乳剂配成 0.02—0.05% 浓度处理精纺、粗纺、羊绒衫、毛线、绒毯等五大类纯毛织物 16 个品种,结合染色和整理特点, 反复进行多次小样与大样的实践, 初步摸索出四个防蛀加工工艺(表 1), 基本达到加工简单,效果好,成本低的要求。

表 1 用辛硫磷处理毛织物的加工工艺

毛织物种类	辛硫磷浓度(%)	浴比	工艺
甲 羊绒衫	0.02—0.05	1:25	→缩毛→防蛀→脱水→烘干 (洗衣机内加工) 25—30℃ 时间 10 分
乙 羊绒毛毯粗织呢绒	0.04—0.05	1:20	→洗呢→防蛀→脱水→烘干→ (洗呢机内加工) 40℃ 时间 20 分 烘干温度 80℃
丙₁ 精纺毛织物	0.01—0.05	1:10	→煮呢→吸水→防蛀→吸水→烘干 (匹染机内加工) 60—80℃ 时间 30 分, pH 值 4—5
丙₂ 精纺毛织物	0.15—0.30	——	→刷→剪→防蛀→烘干→ (在浸压机中加工) 浸轧压力 3 公斤/米^2 轧液率 50% 时间 30 秒

3) 辛硫磷处理过的纯毛织物试样的干、皂洗方法: (1) 干洗——溶剂汽油; (2) 皂洗——0.5% 肥皂片(沪产玉叶皂片), 40℃, 1:50, 翻两次,冷水冲,拧干 (精纺毛织物)。

4) 防蛀效果鉴定:

(1) 蛀虫死亡率——将经辛硫磷处理后的试样,剪一直径 8 厘米圆形小块,放在培养皿中,放入一定数量的被试蛀虫,在 25—30℃、相对湿度 60% 条件下观察死亡结果。

(2) 蛀后纯毛织物失重——将经辛硫磷处理后的试样, 剪一直径 8 厘米圆形小块放在培养皿内,放入皮蠹 10 条、衣蛾 20 条,在 25—30℃、相对湿度为 60% 条件下经 14 天后按

$$L = A \times \frac{C}{B} - D$$ 公式进行称重与计算。

(L: 实际失重; A: 未虫蛀前称重; B: 对照毛织物最初称重; C: 对照毛织物最终称重; D: 虫蛀后称重)

(3) 织物破损情况。

5) 在各类纯毛织物上用薄层层析法分析辛硫磷的含量: 样品用苯浸泡提取,浓缩至一定的容积, 在薄层板上点样, 用已烷: 苯: 丙酮 = 45:45:10, 或已烷: 苯 = 1:1 展开, 显色剂为 2% 氯化铜溶液与 0.5% 高铁氰化钾水溶液, 此法灵敏度为 0.2 微克, 回收为

100%，辛硫磷 R_f 值：0.62—0.66。

试 验 结 果

(一) 辛硫磷对黑皮蠹幼虫的毒性(表 2)

从表 2 结果可以看出，辛硫磷丙酮液 5 毫升，浓度在 30ppm 时（如按纯毛织物重量折算，辛硫磷浓度为 0.0095% 或 95.0 微克/克）黑皮蠹幼虫 100% 死亡。

在精纺毛织品的大样试验中，处理药液的浓度为 0.3%，经薄层测定，按毛重折算实际含量为30微克/克时，对黑皮蠹幼虫均有防蛀效果。

表 2　辛硫磷对黑皮蠹幼虫的毒性

药液浓度 ppm	供试虫数(只)	5天后蛀虫死亡率(%)	供试黑皮蠹幼虫
30	20	100	重：0.8毫克/只　宽：1毫米
60	20	100	,,
120	20	100	,,
240	20	100	,,
480	20	100	,,
空白对照	20	0	,,

(二) 辛硫磷乳剂处理各类纯毛织物的防蛀效果

按前述工艺，用0.02—0.05% 辛硫磷乳剂处理几种纯毛织物，以蛀虫死亡率、蛀后织物失重、织物破损三个标准鉴定结果如表 3，表明辛硫磷对衣蛾、黑皮蠹、花斑皮蠹三种幼虫的毒杀效果良好，织物失重在标准以下（8 毫克以上为失效），毛织物外观无破损。

1) 三种幼虫，接触 3—5 天后死亡率即达 100%。

2) 织物失重：在标准蛀虫蛀食按规定 14 天后，织物失重很小，幕衣蛾为 0.4—2.2 毫克，平均为 1.2 毫克，黑皮蠹平均为 2.1 毫克，花斑皮蠹为 3.5 毫克。空白对照失重：幕衣蛾为 41.8 毫克，黑皮蠹 114 毫克，花斑皮蠹 128.2 毫克，均超过允许标准(失重标准：幕衣蛾 8 毫克，黑皮蠹 17.1 毫克，花斑皮蠹 19 毫克)。

3) 织物破损：用辛硫磷处理后放入幕衣蛾等三种蛀虫，14 天后均无破损。

(三) 用辛硫磷处理纯毛织物，经干、皂洗，日晒贮存后的防蛀效果

毛毯和精纺织物用辛硫磷处理干、皂洗 3—5 次后，经鉴定，仍有较好的防蛀效果（表 4）干洗 5 次后的毛毯上，辛硫磷的含量为 218.75 微克/克(按织物重量折算)，皂洗 5 次的为 62.5 微克/克(表 5)，在此浓度范围对几种蠹虫均有效。这与前面的结果是一致的。即辛硫磷在纯毛织物上的含量为 95 微克/克，甚至 30 微克/克时，黑皮蠹幼虫 100% 死亡。

0.05% 辛硫磷处理精纺纯毛华达呢 22102（表 6）日晒后，随着日晒时间的延长，辛硫磷的含量逐步减少，日晒 50—60 小时后，含量仍在有效范围，但此结果尚须进一步试验予以肯定。

经辛硫磷处理储存后的防蛀效果（表 7）目前仍在进行，迄至现在止，羊绒毛毯用 0.024% 处理后，储存已达 6—11 个月，精纺 23123 用 0.05% 辛硫磷浸轧处理储存 3 个月以上，有的已达 14 个月，辛硫磷含量仍有 50 微克/克，对黑皮蠹、花斑皮蠹、幕衣蛾幼虫均有毒效。

表 3 辛硫磷防蛀织物的防蛀效果

处理防蛀毛织物		羊绒衫 1 (蓝)	羊绒衫 2 (粉)	精纺花呢 24175	精纺花呢 231:28/23	华达呢 22102	羊绒毛毯 6209	粗纺麦尔登呢	细毛线 271
处理工艺		甲	甲	丙$_2$	丙$_1$	丙$_1$	乙	乙	丙$_1$
处理液含辛硫磷浓度(%)		0.047	0.023	0.3	0.0375	0.05	0.05	0.04	0.05
成品测定辛硫磷含量微克/克		50	50	30	75—125	100—125	2,000	1,250	1,250
供试幼虫		衣娥(上海) 皮蠹(北京)	同前	同前	同前	同前	皮蠹(北京)	同前	同前
衣娥幼虫	死亡率(%)	100	100	100	100	100			
	失重(毫克)	1.6	2.2	0.9	0.7	0.4			
	破洞	无	无	无	无	无			
黑皮蠹幼虫	死亡率(%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	失重(毫克)	3.6	6.9	0.1	0.0	0.3			
	破洞	无	无	无	无	无	无	无	无
花斑皮蠹幼虫	死亡率(%)	100	100	100	100	100	100	100	100
	破洞	无	无	无	无	无	无	无	无

表 4 辛硫磷处理毛织品经干、皂洗后的防蛀效果

处理毛纺品种	药液浓度(%)	供试蛀虫	干洗后防蛀效果(蛀虫死亡率%)					皂洗后防蛀效果(死亡率%)				
			1 次	2 次	3 次	4 次	5 次	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次
6209 羊绒毛毯	0.1	黑皮蠹幼虫	100	100	100	80		100	100	100	70	
,,	0.05	,,	,,	,,	,,	,,		,,	,,	,,	90	
23124 纯毛花呢 22102 纯毛华达呢	0.1—0.05	花斑皮蠹幼虫			100		100			100		90
22105 纯毛华达呢	0.15	,,			,,		,,			,,		100

表 5 辛硫磷在被处理绒毯上储存半年经干、皂洗后的残留动态

干皂洗次数	干皂洗后绒毯上的辛硫磷含量 (微克/克)	
	干洗	皂洗
1	437.5	375
2	375	250
3	312	218.75
4	250	125
5	218.5	62.5

表 6　用 0.05% 辛硫磷处理 2201 纯毛华达呢储存半年经日晒后的防蛀效果

日晒小时	被处理毛织物上辛硫磷实际含量（微克/克）	防蛀效果（蛀虫死亡率%）	毛织物失重（毫克）
2	50	100	0.5
4	,,	,,	-0.09
10	,,	,,	-0.7
20	,,	,,	0.0
30	33	,,	7.1
40	41.6	,,	15.0
50	25.0	90	7.5
60	17	,,	6.0
对照	0	0	114

表 7　辛硫磷处理毛织品后的持久防蛀效果

处理毛纺品种	药物浓度（%）	处理工艺		存放时间	实际用量（微克/克）	供试蛀虫	防蛀效果	
		工艺	浴比				蛀虫死亡（%）	织物失重（毫克）
1. 羊绒毛毯	0.024	洗呢	1:20	6 个月		黑皮蠹	100	
2. 精纺23123	0.05	浸染	1:10	3 个月	125	皮蠹及幕衣蛾	100	0.7
3. 精纺23123	0.1	浸染	1:10	14个月	50	黑皮蠹幼虫	100	0.4
4. 精纺23123	0.2	,,	,,	,,	,,	,,	,,	2.1

1974 年 8 月用 0.05%辛硫磷，浴比为 1:20 处理紫羊绒与麦尔登呢，储存后，逐月分析其辛硫磷含量。结果表明，含量是逐月下降(表 8)，但速度缓慢，到 1974 年 12 月，紫羊绒上面还有 750—900 微克/克的辛硫磷，大大超过有效浓度范围。

表 8　用辛硫磷处理毛织物在储存条件下残留动态

0.05%辛硫磷处理的储存时间（月）	残留辛硫磷的含量麦尔登呢（微克/克）	残留辛硫磷的含量紫羊绒毯（微克/克）
1	1,250	5,000
2	2,000	2,500
3	1,500	2,000
4	1,250	1,000
5	1,000	750
6		750—900

讨　　论

（一）辛硫磷处理纯毛织物的适宜浓度

防蛀问题，必须从各个环节，如仓库清洁、切断危害虫源、喷洒药剂灭虫等综合考虑，用药物处理纯毛织物只是其中重要措施之一。辛硫磷是我国近几年研制的新有机磷杀虫剂，根据上面的试验证明，在较低浓度的情况下，对黑皮蠹等蛀虫有良好的毒效。参照辛硫磷对黑皮蠹幼虫的毒效，选用 0.05%的浓度，在同一浴比、同一处理方法条件下，处理了五类纯毛织物并用薄层层析法测定含量(表 9)，结果由于织物不同，辛硫磷在织物中的含

表 9 用 0.05%处理不同织物后辛硫磷含量

织物名称	处理织物重（克）	浴比	织物浸压泡后剩液含辛硫磷量（毫克/升）	处理织物上含辛硫磷量（微克/克）
1. 粗纺呢绒	5	1:20	64.5	1,625—2,100
2. 毛毯	,,	,,	90.5	800—1,000
3. 羊毛衫	,,	,,	85.0	1,200—1,250
4. 华达呢	,,	,,	117.0	500—875
5. 毛线	,,	,,	64.0	1,600—1,750

量也不一样。粗纺华达呢，吸附少，其他几类织物吸附大，最高为 1,750 微克/克，最低为 500 微克/克。在干洗、皂洗 5 次后，绒毯上面辛硫磷仍有 218.75—62.5 微克/克。紫羊绒及麦尔登呢在储存 5—6 月后，紫羊绒上面的辛硫磷量为 750—900 微克/克，麦尔登呢为 1,000 微克/克，这些都远远超过防蛀的有效浓度。精纺吸附量少，因此，处理浓度可以高些，其他几类的浓度要低些，一般药液浓度可考虑在 0.02—0.05% 之间。

（二）辛硫磷处理纯毛织物的工艺及其对产品质量的影响

一般防蛀剂最好是染料型的或能与羊毛纤维结合的化学药剂，这样就可以结合羊毛加工工艺进行防蛀处理。辛硫磷是有机磷杀虫剂，没有这两方面的特点，但用其处理纯毛织物后，虽经干、皂洗或储存一定时间尚有相当好的防蛀效果。是否仅为简单地吸附在织物上，还是有其他的原因，有待进一步研究。根据辛硫磷怕光、怕热、怕碱的特点，选择处理工艺，要求既不能增加工序，又不影响辛硫磷的毒效，尽量避免在辛硫磷易分解的条件下处理。经多次实践，羊绒衫在缩毛后，绒毯在洗呢时，精纺在染后或浸轧树脂时加入辛硫磷比较合适。从试用的几类产品看，加工工艺简单，不增加任何工序就可达到防蛀要求。处理后对产品的一些物理指标，强力，起球，染色牢度等进行测定，与未经处理的比较，无明显的影响。对染料色光及染色牢度的影响，五大类 31 个产品中用 0.4% 辛硫磷处理，只对 7 种染色日晒牢度有降低的现象，有些产品泛黄这是需要注意的问题。如果合理使用，降低浓度，减少用量，一般在 0.02—0.05% 范围内，既有较好的防蛀效果，又可使上述现象减轻甚至完全可以避免。

（三）辛硫磷的毒性问题

辛硫磷对高等动物的毒性与同类型的其他有机磷杀虫剂相比，是毒性较低的一个品种。国内合成样品对小白鼠急性口服 LD_{50} 为 700—1,000 毫克/公斤（中国科学院北京动物研究所，1973）。据报道，经皮毒性，对大白鼠涂肤 $LD_{50} > 1,000$ 毫克/公斤（Anonymous, 1970）。慢性毒性有关单位正在进行。随着它逐步扩大使用，尤其目前大家对农药的残留问题特别关心，需要拟定其残留标准。有人用标记的辛硫磷进行研究，发现它在动物体内通过代谢降解为无毒的水溶性物质排出体外（Howard 等，1971）；在植物上辛硫磷遇光易分解，这已是较肯定的事实（Dräger, 1971）。茶叶研究所通过辛硫磷在茶叶中残留量的研究，根据辛硫磷遇光分解速度快的特点，建议喷药后距采摘茶叶的合理间隔期，晴天为 3 天，阴天为 5—6 天（茶叶研究所农药残留量组，1975）。1974 年动物研究所在研究辛硫磷在大白菜、洋白菜、西红柿上的残留动态时，也获得类似结果。据此，初步可以认为辛硫磷是低残留的防蛀杀虫药剂，至少不会像 DDT、六六六那样长期地残留在自然界污染环境。1974 年我们曾用 0.4% 辛硫磷处理羊绒脖领套给一些皮肤过敏者试带 18 天，据反映

对皮肤无刺激作用，但辛硫磷毕竟是有毒的杀虫剂，仍然要慎重对待。加工时要做好防护处理，暂以用在外穿的纯毛织物或地毯、绒毯、毛线等品种为宜。

小　结

通过一年多来的实践，对辛硫磷的性能及其防蛀效果，初步有所认识，认为它是一个比较好的防蛀剂。效果好，毒性低，加工处理工艺简单，成本低并有一定的持久效果，对纯毛织物无重大质量影响，存在一些特浅、并色、泛黄现象，可通过减少用量、降低浓度予以避免。建议在一些纯毛织物上进一步扩大试验或试用。

参　考　资　料

中国科学院北京动物研究所 1973 高效低毒杀虫剂——辛硫磷。动物利用与防治 1973 (3): 1。
茶叶研究所农药残留量组 1975 辛硫磷在茶叶中残留消解动态的研究。昆虫学报 **18**(2): 133。
Dräger, G. 1971 Studies on the metabolism of Phoxim (77488)。*Pflanzenschutz-Nachr*. **24**(2): 239—51。
Howard, Vinapal J. and T. R. Fukuto 1971 Selective toxicity of Phoxim (Phenylglyoxylonitrile Oxime 0, 0-diethyl phosphorothioate)。Pesticide biochemistry and physiology 1:44—60。
Anonymous 1970 World review of pest control. Vol. 9. No. 2. Supplement.